BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES THIONYLIMIDS

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diplomchemiker Hermien Kartono -Soeratman

Madiun (Indonesien)

1963

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0018

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES THIONYLIMIDS

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Diplomchemiker Hermien Kartono -Soeratman

Madiun (Indonesien)

Referenten: Herr Prof.Dr.P.W.Schenk

Herr Prof.Dr.K.F.Jahr

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 7. 1963

Tag der Promotion 18. Dez. 1963

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung

1. Die Reaktion zwischen SO_2 und NH_3
2. Das rote Thionylimid
3. Das gelbe Thionylimid
4. Das weiße Thionylimid
5. Das tetramere Thionylimid $(OSNH)_4$
6. Titration von $SOCl_2$ in flüssigem NH_3 mit KNH_2

II. Problemstellung

III. Beiträge zur Chemie des Thionylimids

1. Beschreibung der Apparatur
2. Das Trocknen des Ammoniaks
3. Durchführung der Versuche
4. Eichung der beiden Strömungsmesser
   a. $SOCl_2$ - Eichkurve
   b. NH_3 - Eichkurve
5. Darstellung des Thionylimids
6. Die Polymerisation des braunen $(OSNH)_n$
   a. der Polymerisationsvorgang
   b. Der Depolymerisationsvorgang
7. Der Einfluß von Methylalkohol
   a. Die Molekulargewichtsbestimmung von $(OSNH)_4$
   b. Eigene Ergebnisse
8. Bildung des Tetraschwefeltranitrids
9. Die Addukte des Thionylimids

IV. Titration von Thionylchlorid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak

V. Diskussion

VI. Zusammenfassung

VII. Literaturverzeichnis

I. EINLEITUNG

Der Abstand zwischen Schwefel und Sauerstoff im Schwefeldioxyd, der 1,43 Å beträgt (1), spricht für eine Mehrfachbindung zwischen Schwefel und Sauerstoff. Daher ist zu erwarten, daß man den Sauerstoff im Schwefeldioxyd durch die isostere NH-Gruppe ersetzen kann.

Bei Ersatz eines bzw. zweier Sauerstoffatome würde das Thionylimid bzw. das Schwefeldiimid NH=S=NH entstehen.

Das Schwefeldiimid in reiner Form konnte bisher noch nicht hergestellt werden. Nach M.Goehring (2c) entsteht es mit großer Wahrscheinlichkeit bei der Umsetzung von Thiazylhalogeniden mit Ammoniak.

Aus einer Lösung von Thiazylbromid in flüssigem Ammoniak zum Beispiel haben W.Berg und M.Goehring (3) das Kaliumsalz des Schwefeldiimids isolieren können.

Vom Schwefeldiimid sind außerdem noch Organoderivate bekannt. Ein Beispiel dafür ist das Butyl-derivat des Schwefeldiimids, C_4H_9-N=S=N-C_4H_9, eine übelriechende Verbindung, die in organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Chloroform löslich ist. Bei tiefen Temperaturen ist es beständig; dagegen verharzt es oberhalb 50°C rasch(2b).

Zur Herstellung des Thionylimids gibt es verschiedene Methoden:

1. Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Ammoniak oder
2. Umsetzung von Halogenderivaten des SO_2, z.B. Thionylchlorid, mit NH_3.

1. Die Reaktion zwischen SO_2 und NH_3

Gasförmiges SO_2 reagiert lebhaft mit gasförmigem Ammoniak. Je nach der Verschiedenheit der Reaktionsbedingungen entstehen Produkte, die weiß bis rot gefärbt sind.

Divers und Ogawa (11) isolierten nach einer Umsetzung in indiffenrenten organischen Lösungsmitteln ein weisses Produkt mit der Zusammensetzung $SO_2 \cdot 2\ NH_3$.

Dagegen ist ein Produkt mit derselben Zusammensetzung, aber mit roter Farbe, von Rose (10) bei einer Reaktion ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln gefunden worden.

Ephraim und Piotrowski (9) haben orangenrote Blättchen der Zusammensetzung $SO_2 \cdot 2\ NH_3$ isolieren können, wenn die Umsetzung von SO_2 mit NH_3 zwischen -10° und $-20^{\circ}C$ verlief.

Behandelte Ephraim diese Substanz in der Wärme mit Nitrobenzol, so kristallisierte daraus eine gelbe Substanz. Die Analyse ergab, daß hier das Amid der Imidodisulfinsäure $NH(SONH_2)_2$ gebildet wurde.

Dieses gelbe Imidodisulfinsäureamid (4) zeigte in wässriger Lösung eine überraschende Reaktion. Beim Ansäuern

der Lösung mit verdünnten Mineralsäuren verschwand die gelbe Farbe, und die Lösung färbte sich rot.
Aus diesem Imidodisulfinsäureamid ist auch das Trisilbersalz $AgN(SONNAg)_3 \cdot 3H_2O$ hergestellt worden.
Die rote Farbe wird nach M.Goehring (4a) durch die Bildung von monomerem OSNH erklärt.
M.Goehring deutete die Reaktion folgendermaßen:

$$NH(SONH_2)_2 + H^+ \longrightarrow 2\ OSNH + NH_4^+$$

2. Das rote Thionylimid

Die ersten Untersuchungen über die Umsetzung von Thionylchlorid mit Ammoniak stammen von H.Schiff (8).
M.Goehring, H.W.Kaloumenos und J.Messner haben ebenfalls diese Reaktion untersucht (5).
Sie setzten bei -80^oC trockenes flüssiges Ammoniak mit Thionylchlorid um und erhielten das Amid der Imidodisulfinsäure (5). Durch Behandeln des Imidodisulfinsäureamids mit HCl gewannen sie Thionylimid (4b).
Folgender Versuch war außerdem von M.Goehring durchgeführt worden (2c):
Thionylchlorid und Ammoniak wurden in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Chloroform, miteinander umgesetzt. Die hierbei entstehende Lösung färbte sich zunächst gelb, dann orange und am Ende tiefrot. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand

mit Benzol ausgezogen, wodurch das tiefrote Thionylimid isoliert werden konnte. Diese rote Substanz enthielt Wasserstoff, der durch Metalle ersetzbar war.
Das gebildete rote Thionylimid soll monomer sein, was mit kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmung bewiesen wurde. Nach M.Goehring hat diese rote Verbindung die Formel $H - \underset{-}{O} - \underset{(+)}{S} = \underset{(-)}{N}$ (2d).

Beim Altern entstand aus dem roten OSNH ein braunes Produkt, das ebenfalls die Zusammensetzung OSNH hatte. Leider war das Molekulargewicht des braunen Produkts nicht festzustellen. M.Goehring vermutete, daß es sich hier um Polymerisat des roten OSNH handelte.

3. Das gelbe Thionylimid

Nach M.Goehring und J.Messner (4c) soll noch eine gelbe Substanz mit der gleichen Bruttozusammensetzung OSNH existieren.
Bei der Herstellung wurde Chlorwasserstoff auf trockenes Imidodisulfinsäureamid kondensiert.
Es entstand eine gelbe Lösung, die sich am Siedepunkt von HCl nach rot verfärbte.
Wenn das HCl abdestilliert wurde, schieden sich gelbe Kristalle aus.
Außer Ammoniumchlorid enthielt die Substanz noch eine gelbe, aber sehr unbeständige Verbindung.

Diese gelbe Verbindung war ihren Eigenschaften nach vermutlich identisch mit dem Thionylimid von P.W.Schenk. Offenbar handelte es sich bei den gelben Kristallen um ein Thionylimid von niedrigem Polymerisationsgrad (2d).

Diese gelbe feste Verbindung, der nach M.Goehring die Formel $\left[\underline{\underline{O}} = \overline{S} - \overline{\underset{H}{N}} - \right]_n$ zukommt, polymerisiert sich bei höheren Temperaturen zu einem braunen Hochpolymeren oder sie lagert sich um zu der roten Verbindung (siehe Seite 6) (2d).

4. Das weiße Thionylimid

Bei der Reaktion zwischen Thionylchlorid und Ammoniak in der Gasphase und unter vermindertem Druck hat P.W.Schenk (7) ein weisses OSNH isolieren können. Schon bei tiefen Temperaturen reagieren die beiden Gase miteinander. Die Reaktion verläuft glatt nach der Gleichung:

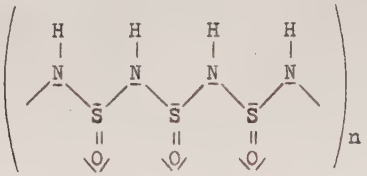
$$SOCl_2 + 3\ NH_3 \longrightarrow OSNH + 2\ NH_4Cl$$

Auch die weiße Substanz ist monomer, was P.W.Schenk mit Molekulargewichtsbestimmung in der Gasphase bewiesen hat. Es ergibt sich ein Wert von 61, gegenüber einem berechneten von 63.

Das weiße monomere OSNH schmilzt bei $-94^{\circ}C$. Beim Erwärmen geht seine Farbe von gelb nach rot über, um

dann schließlich bei Zimmertemperatur eine braune Farbe anzunehmen.

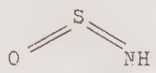
Für das braune Produkt hat P.W.Schenk eine Polymerisation des Thionylimids entsprechend folgender Formel angenommen:



Die Struktur des gasförmigen Thionylimids wurde durch H.Richert (16) ermittelt.

Auf Grund der Infrarotspektren der Gase OSNH und OSND konnte H.Richert die von P.W.Schenk angenommene Struktur bestätigen. Aus den SO- und SN-Valenzkraftkonstanten, 8,7 und 8,3 mdyn / $\overset{o}{A}$, ergaben sich hieraus für die Bindungsgrade Werte von 1,8 und 1,9.

Das OSNH Molekül zeigt eine gewinkelte Struktur mit einem Winkel von 120^{o}



5. Das tetramere Thionylimid $(OSNH)_4$

Außer diesen monomeren Thionylimiden und dem hochpolymeren Endprodukt existiert nach M.Goehring und E.Fluck (6) noch ein tetrameres Thionylimid.

Es wird von den Autoren aus Tetraschwefeltetranitrid wie folgt erhalten:

Das S_4N_4 wird durch $SnCl_2$ zu Tetraschwefeltetraimid $S_4N_4H_4$ reduziert. Wird diese letztere Verbindung mit Luftsauerstoff oxydiert, so entsteht eine feste rote Substanz. Diese Substanz ist in organischen Lösungsmitteln löslich. Ihr kommt die Formel $(OSNH)_4$ zu.

Das Molekulargewicht des $(OSNH)_4$ wurde von M.Goehring und E.Fluck ebullioskopisch in Aceton bestimmt und ergab einen Wert von 254. Zum Vergleich mit diesem Ergebnis beträgt das berechnete Molekulargewicht des $(OSNH)_4$ 252.

Diese tetramere Verbindung ist bei Zimmertemperatur einige Tage haltbar. Sie polymerisiert langsam zu dem braunen $(OSNH)_n$.

E.Krone konnte in seinen Untersuchungen in der Gasphase (12) zwar die bekannte monomere weiße Form des Thionylimids, nicht aber die monomere rote Form von M.Goehring bestätigen.

Nach E.Krone ist das rote OSNH mit dem roten Tetrameren identisch, dessen Molekulargewicht er ebullioskopisch in Methanol bestimmte.

E.Krone hatte dieses rote, tetramere $(OSNH)_4$ durch Polymerisierung des weißen OSNH hergestellt.

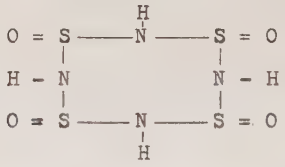
Dieses rote Produkt löste er in Methanol und erhielt durch Abpumpen des überschüssigen Lösungsmittels nach

einiger Zeit schöne rote Kristalle.

Die gelbe Form des Thionylimids konnte E.Krone ebenfalls nicht bestätigen. Es besteht nach E.Krone (12) die Möglichkeit, daß die gelbe Form durch das Amid der Imidodisulfinsäure vorgetäuscht wird.

Die rote tetramere Form von E.Krone sollte identisch mit dem $(OSNH)_4$ von M.Goehring und E.Fluck sein, das bei der Oxydation von Tetraschwefeltetraimid $(SNH)_4$ entstanden war.

Der tetrameren Form kommt die Ringformel zu:



E.Krone erhielt aus dem roten Produkt ein Silbersalz der Zusammensetzung $(AgNSO)_4$ (12).

Zusammengefaßt existieren nach E.Krone nur folgende Formen des Thionylimids:

1. Weisses monomeres OSNH
2. Rotes tetrameres $(OSNH)_4$
3. Braunes hochpolymeres $(OSNH)_n$

6. Titration von $SOCl_2$ in flüssigem NH_3 mit KNH_2

E.Krone fand (12), daß sich monomeres Thionylimid sehr leicht in fl.NH_3 löst unter Bildung eines Adduktes mit

der Zusammensetzung $OSNH \cdot NH_3$. Nach E.Krone (12) konnte das Produkt $OSNH \cdot NH_3$ entweder das Ammoniumsalz des Thionylimids NH_4OSN als Analogon zum NH_4OCN, oder das Thionylamid $OS(NH_2)_2$ als Harnstoffanalogon sein.
Diese Frage entschied E.Krone zugunsten der letzteren Formulierung. Durch eine Titration von $SOCl_2$ in fl.NH_3 mit KNH_2 sollte indirekt festgestellt werden, ob als Reaktionsprodukt ein Thionylamid $OS(NH_2)_2$ oder $OSNNH_4$ in der Lösung vorlag.

E.Krone fand, daß die Titrationskurve einen erkennbaren Wendepunkt bei 6 Mol KNH_2 / 1 Mol $SOCl_2$ hat; erwartet werden sollten dagegen solche bei 2;3 oder 4 Mol KNH_2 / 1 Mol $SOCl_2$.
Dieser Fehler bei E.Krone lag vielleicht daran, daß die Titrationsapparatur undicht war und Feuchtigkeitsspuren eindrangen. Wegen dieser Apparaturmängel war deshalb eine Wiederholung des Versuches erforderlich.

II. PROBLEMSTELLUNG

Die einleitende kurze Literaturübersicht über die Herstellung, die Eigenschaften bzw. die Isomerie des Thionylimids und die verschiedenen Ergebnisse der jeweiligen Autoren zeigen, daß eine erneute Untersuchung des Thionylimids notwendig war.
Es sollte insbesondere die Umsetzung des Thionylimids mit Ammoniak und speziell die Umsetzung in der Gasphase weiter untersucht werden.
Dabei traten folgende Probleme auf:

1. Es ist bekannt, daß verschiedene Formen des Thionylimids existieren, die alle die Bruttozusammensetzung OSNH haben.
   Das monomere bzw. tetramere Thionylimid ist schon auf verschiedenen Wegen untersucht und darüber in der Literatur berichtet worden.
   Über das hochpolymere Endprodukt ist nur weniges hinsichtlich seiner Zusammensetzung bekannt, außer daß es in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist.
   Es lag daher nahe, das braune Endprodukt der Polymerisation näher zu untersuchen.
   Dabei muß zunächst festgehalten werden, daß die Annahme, daß die braune Verbindung ein Polymeres

des Thionylimids ist, noch bewiesen werden muß. Wenn das monomere Thionylimid also zu $(OSNH)_n$ polymerisieren kann, sollte auch der umgekehrte Vorgang, d.h. also eine Depolymerisation möglich sein, wenn nicht eine Zersetzung stattfindet.

2. Bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung der roten tetrameren Substanz durch E.Krone ist als Lösungsmittel Methanol benutzt worden. Auch die polymere braune Substanz scheint sich auf den ersten Blick mit roter Farbe in Methanol zu lösen.
   Vergleichen wir diese letzte Erscheinung mit dem Ergebnis von E.Krone, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß die braune Substanz sich in Methanol in der tetrameren Form löst.

3. Als dritte Aufgabe, die wir uns stellten, wollten wir die Titration von Thionylchlorid in flüssigem Ammoniak mit Kaliumamid nochmals und unter allen möglichen Vorsichtsmaßnahmen überprüfen.

4. Als vierte Aufgabe sollte die Zersetzung des $(OSNH)_n$ studiert werden.

III. BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES THIONYLIMIDS

1. Beschreibung der Apparatur

Zur Durchführung der Versuche wurde die auf Seite 16 abgebildete Apparatur benutzt.

Sie besteht aus:

1. Trockenanlage für Ammoniak.
2. Vorratsampulle B_2 für das Ammoniak.
3. Vorratsampulle A für das Thionylchlorid.
4. Zwei Strömungsmessern S_1 und S_2.
5. Bodensteinventil C zur Regelung des $SOCl_2$-Stromes.
6. Ventil für das NH_3, das später durch ein Teflonventil V_1 ausgewechselt wurde, da sich dieses besser regulieren läßt.
7. Reaktionsgefäß R, das abnehmbar ist und Kugelschliffe hat. Hieran schließt sich ein langes Rohr an, das ebenfalls abnehmbar ist und auch einen Kugelschliff hat.
8. Kühlfalle F_1, um größere Mengen Substanz zu kondensieren.
9. Einer abnehmbaren Wägefalle W nach P.W.Schenk.
10. Zwei weiteren Kühlfallen, die mit der Vakuumpumpe in Verbindung stehen.

2. Das Trocknen des Ammoniaks

Abb.3 zeigt die Trockenanlage für Ammoniak.

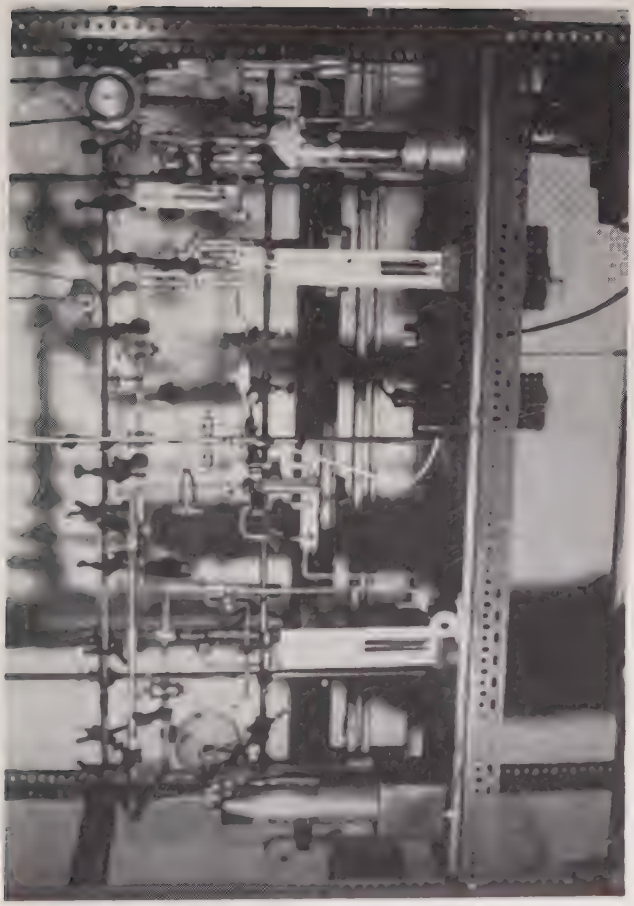


Abb. 1

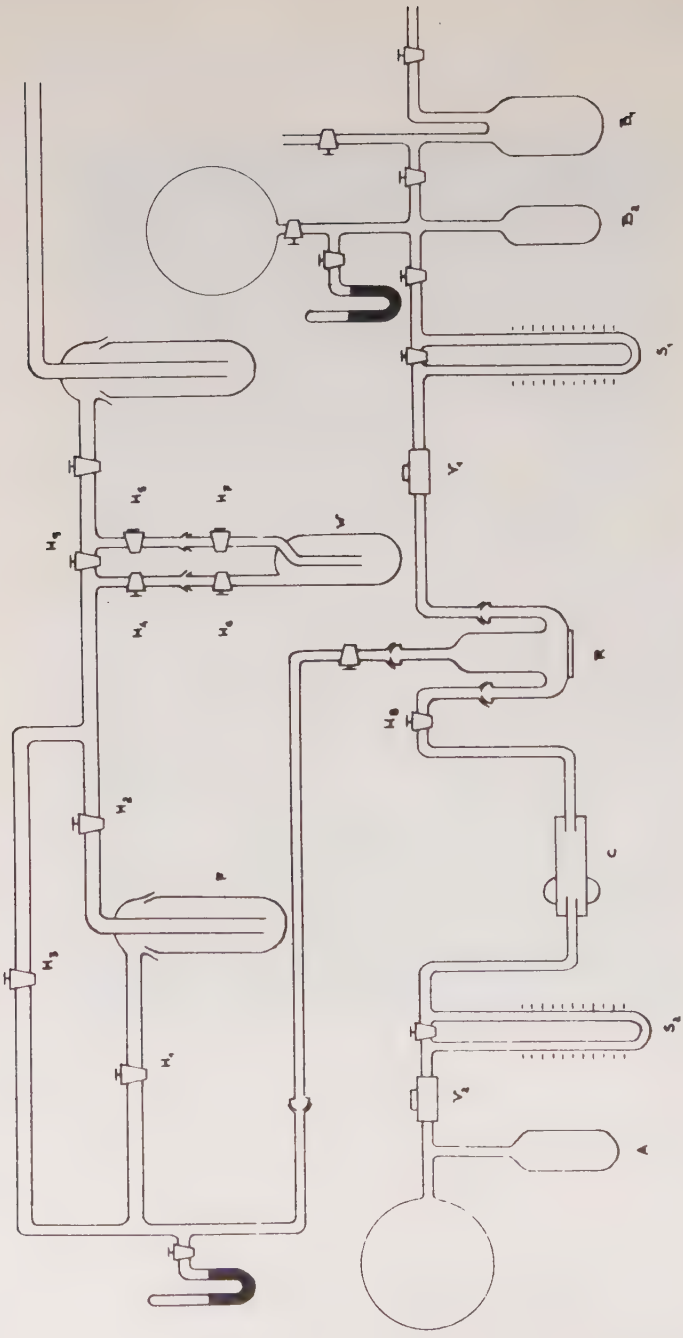


Abb. 2

Sie setzt sich aus vier langen Röhren zusammen.
Das Trocknen des Ammoniaks erfolgt dadurch, daß es nacheinander durch die Rohre mit KOH, Natronkalk und Natriumdraht geleitet wird.
Das NH_3 wird in der Vorratsampulle B_1 kondensiert.

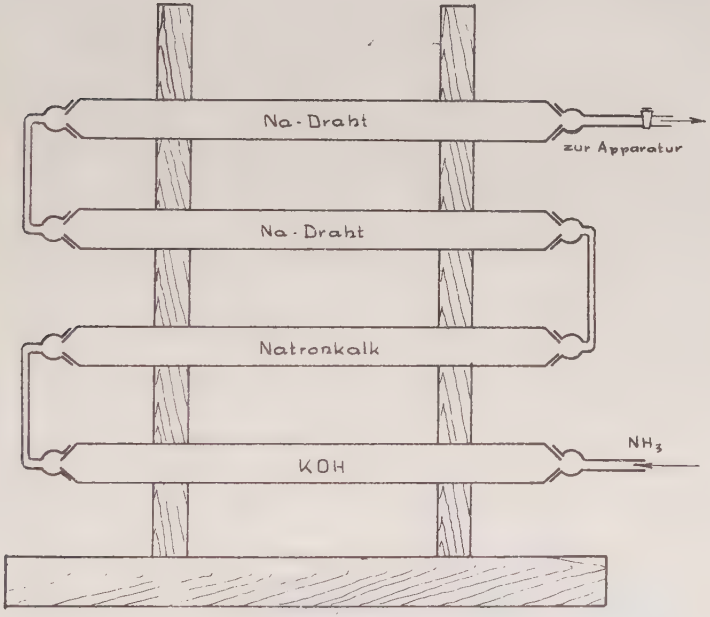


Abb.3 Trockenanlage für NH_3

3. Durchführung der Versuche

Hat man das trockene Ammoniak in B_1 kondensiert, so wird es zuerst in die Vorratsampulle B_2 überdestilliert (siehe Abb.2).

Eine mit einer mechanischen Vorrichtung kräftig durchgerührten Kältemischung aus Methylenchlorid und Trokkeneis sorgt für eine Temperatur von $-70^{\circ}C$. Durch einen genau geeichten Strömungsmesser S_1 unter konstanten Bedingungen strömt das Ammoniak über das Teflonventil V_1 in das Reaktionsgefäß R. Die Ampulle A, in der sich das $SOCl_2$ befindet, wird in Eiswasser gekühlt.

Ebenfalls über ein Teflonventil V_2, einen Strömungsmesser S_2 und das Bodensteinventil C strömt eine genau bekannte Menge $SOCl_2$ in R ein. In R reagieren die beiden Gase und das entstehende Thionalimid strömt in die Wägefalle W, wo es durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert wird.

Die beiden Strömungsmesser sind mit Bromnaphthalin gefüllt. Benutzt wird hier eine Leybold-Vakuumpumpe SII.

4. Eichung der beiden Strömungsmesser

a. $SOCl_2$ - Eichkurve

Die Eichung wurde wie folgt vorgenommen:

Bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 und Teflonventil V_1, wird zuerst die ganze Apparatur evakuiert. Dann wird

die fl.Luft-Kühlung bei der Ampulle A gegen Eiswasser ausgewechselt. In der Zwischenzeit werden die Hähne $H_{4,5,6,7}$ zugedreht und die Wägefalle vorsichtig von der Apparatur abgenommen. Sie wird von Schliffett befreit und im leeren Zustand gewogen. Dann setzt man sie wieder an die Apparatur.

Hat das $SOCl_2$ die Temperatur des Eiswassers angenommen, was nach etwa einer Stunde erreicht ist, so kann mit der Eichung angefangen werden.

Mit Hilfe des Bodensteinventils C stellt man die gewünschten Strömungsgeschwindigkeiten ein, und der mm-Stand am Strömungsmesser wird abgelesen. Gleichzeitig mit dem Öffnen der Hähne der Wägefalle W wird eine Stoppuhr gestartet.

Das $SOCl_2$ strömt während einer bestimmten Zeit durch die Apparatur und wird in der Wägefalle kondensiert. Die Wägefalle wird nun auf Zimmertemperatur gebracht, von Schliffett befreit und gewogen.

Die ermittelten Werte sind folgende:

T	=	0° C		
P	= 17	mm	= 33,32 mg $SOCl_2$ / Min.	
P	= 27	mm	= 41,80	"
P	= 30	mm	= 46,80	"
P	= 37	mm	= 53,25	"
P	= 57	mm	= 61,70	"
P	= 59	mm	= 63,70	"

Die ermittelte $SOCl_2$- Eichkurve:

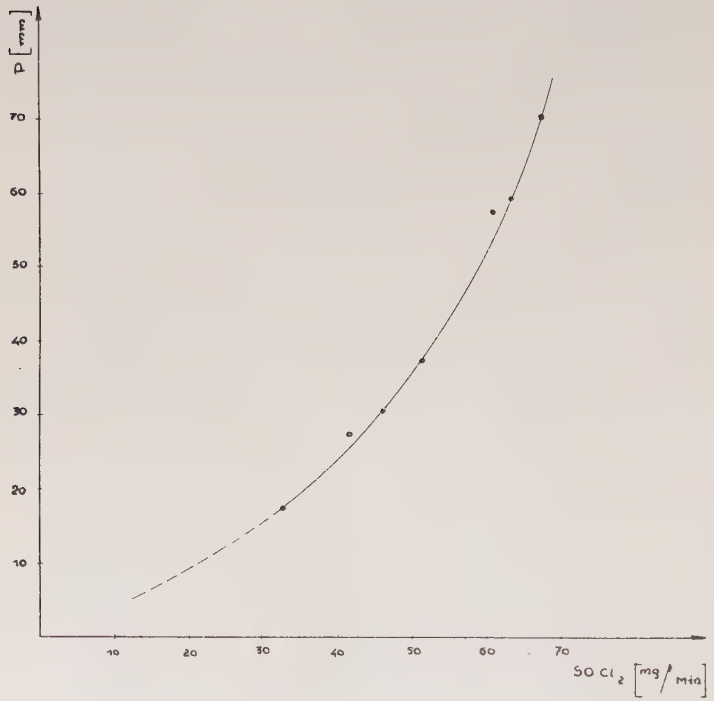


Abb.4 $SOCl_2$ -Eichkurve

b. NH_3 - Eichkurve

Die Ermittlung der NH_3 - Eichkurve erfolgt wie bei $SOCl_2$ beschrieben, mit dem Unterschied, daß man hier die Mengenbestimmung des NH_3 nicht durch Wägen vornimmt, sondern durch Titration.

Nachdem man das NH_3 in der Wägefalle konden-

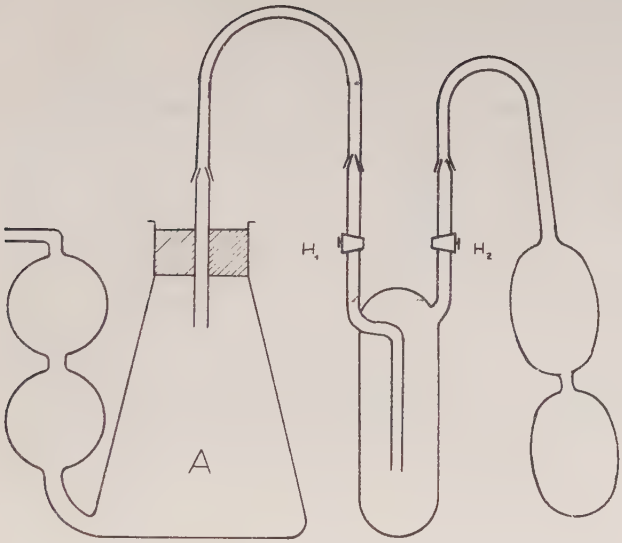


Abb.5

siert und auf Zimmertemperatur gebracht hat, wird die Falle abgenommen, und das eine Rohr der Falle mit dem Hahn H_1 wird mit einer Vorlage A, das andere Rohr mit dem Hahn H_2 mit einem Gummigebläse verbunden (Abb.5). Vorher hat man eine bestimmte Menge n-HCl im Erlenmeyerkolben vorgelegt. Es wird so lange geblasen bis man sicher ist, daß alles NH_3 durch das HCl aufgefangen worden ist. Um sicher zu sein, daß ein Überschuss von HCl vorhanden ist, haben wir den Indikator schon am Anfang zugefügt.

Zum Schluss wird das überschüssige HCl mit NaOH zu-

zurücktitriert.

Ergebnisse:

T = -70^{o} C

P_1 = 69 mm (Manometer an der Vorratsampulle).

P = 29 mm = 14,7 mg / Min .

P = 40 mm = 19,0 "

P = 50 mm = 21,3 "

P = 64 mm = 23,3 "

P = 66 mm = 24,6 "

P = 80 mm = 25,5 "

Die ermittelte NH_3 - Eichkurve :

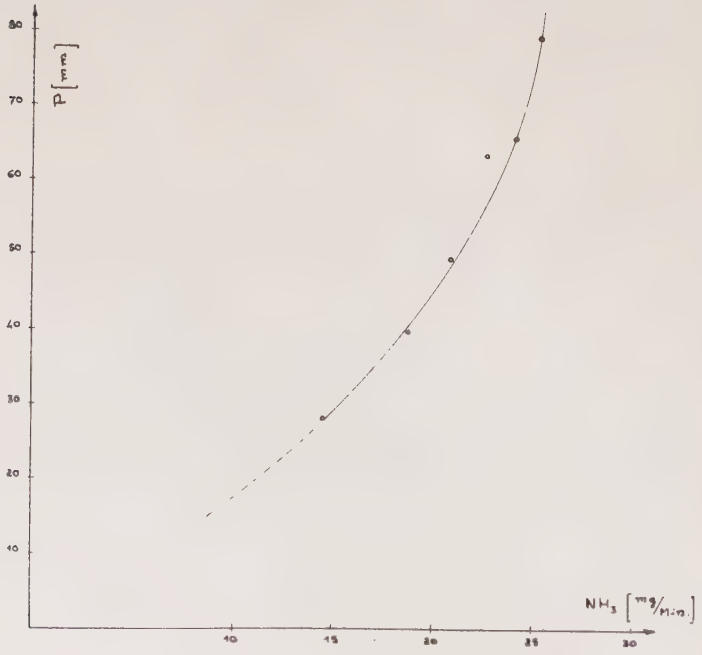


Abb.6 NH_3 - Eichkurve

Nach E.H.Riesenfeld (19) ist die Strömungsgeschwindigkeit der Niveaudifferenz im Strömungsmesser sehr nahe proportional. Deswegen stellt die Eichkurve, welche die Beziehung dieser beiden Größen zueinander angibt, nahezu eine gerade Linie dar.

In Gebieten höherer Druckdifferenzen im Strömungsmesser biegt nach E.H.Riesenfeld (19) die Eichkurve ab und nähert sich einer Parallelen zur Ordinate.

Da wir bei unseren beiden Strömungsmessern mit Druckdifferenzen arbeiten, die relativ groß im Verhältnis zum Gesamtdruck sind, ist deshalb zu erwarten, daß die Eichkurve nicht eine gerade Linie ergibt.

5. Darstellung des Thionylimids

Die ganze Apparatur wird zuerst gründlich evakuiert. Das Gefäß, in dem sich das Ammoniak befindet, wird mit einer Mischung von Methylenchlorid und Trockeneis auf $-70^{\circ}C$ gekühlt. Der elektrische Rührer wird dann in Bewegung gesetzt(siehe Seite 18). Mittels eines Eiswasserbades wird das Thionylchlorid auf $0^{\circ}C$ gebracht und ab und zu das Kühlbad mit einem Glasstab gerührt. Eine Stunde wird gewartet bis die beiden Ampullen die benötigten Temperaturen angenommen haben. Für die Umsetzung gilt folgende Gleichung:

$$\underset{119}{OSCl_2} + 3\ \underset{51}{NH_3} \longrightarrow \underset{63}{OSNH} + 2\ \underset{106,98}{NH_4Cl}$$

Mol-Gewichte:

NH_3 = 17,032

NH_4Cl = 53,496

$SOCl_2$ = 118,990

OSNH = 63,060

Aus der Reaktionsgleichung ist zu entnehmen, daß 25,5 mg NH_3/ Min. und 59,5 mg $SOCl_2$/ Min. notwendig sind, um 31,5 mg OSNH / Min. zu bekommen.
Die entsprechenden Werte für NH_3 und $SOCl_2$ können aus den beiden Eichkurven der Strömungsmesser entnommen werden (siehe Abb.4 und 6).

Versuch:

Die Vakuumpumpe wird eingeschaltet und das Ventil V_1

zugedreht. Die Strömungsgeschwindigkeit von $SOCl_2$ wird auf einen Druck von 49 mm gebracht. Dies wird erreicht durch Drehen am Bodensteinventil. Dann wird H_8 zugedreht und durch Regulieren des Ventils V_1 wird der NH_3-Druck auf 80 mm eingestellt.

Währenddessen sind die Hähne $H_{4,5,6,7}$ zu der Wägefalle noch geschlossen.

Hat man die erforderlichen Drucke für $SOCl_2$ und NH_3 erreicht, so wartet man bis sie konstant sind. Ist dies der Fall, so wird die Wägefalle mit fl.Luft gekühlt, der Hahn H_9 geschlossen und die Hähne $H_{4,5,6,7}$ schnell aufgedreht. In diesem Moment läßt man die Stoppuhr anlaufen.

Das reine weiße OSNH scheidet sich in der Wägefalle ab, das NH_4Cl bleibt im Reaktionsgefäß **R** zurück.

Hat sich die gewünschte Menge OSNH kondensiert, werden $H_{6,7}$ zu und H_9 aufgedreht. Zu bemerken ist noch, daß während des Versuchs die Hähne $H_{1,2}$ geschlossen bleiben und das Reaktionsprodukt über H_3 in die Wägefalle gelangt. Die Wägefalle wird nun durch Wegnahme der Kühlung auf Zimmertemperatur gebracht.

Die Wägefalle wird vorsichtig von der Apparatur abgenommen, das Schliffett entfernt und gewogen. Das Gewicht stimmte gut mit dem aus den Strömungsgeschwindigkeiten berechneten Gewicht überein.

Die Analyse wird wie folgt vorgenommen (12):

Eine Salpetersäure-Kaliumpermanganatlösung läßt man in die Wägefalle einsaugen, so lange bis die Lösung sich nicht mehr entfärbt, dann wird die Lösung in ein Becherglas gegossen und mit H_2O_2 versetzt bis die Lösung entfärbt ist. Anschließend wird das überschüssige H_2O_2 verkocht. Das gebildete Sulfat wird mit Bariumnitrat gefällt und bestimmt. Das Filtrat wird auf Chlorid geprüft. Die Bestimmung des Stickstoffes erfolgt in der üblichen Weise durch Destillation.

6. Die Depolymerisation des braunen $(OSNH)_n$

a. Der Polymerisationsvorgang

Das farblose Produkt ist nach P.W.Schenk das monomere OSNH (siehe Seite 25). Dieses monomere OSNH ist bei -183°C noch rein weiß. Beim Erwärmen schmilzt es bei -94°C und es entsteht eine klare farblose Flüssigkeit, die an der Wand der Wägefalle nach unten läuft. Beim weiteren Erwärmen fängt es bei -80°C an orange zu werden und nimmt schließlich bei -70°C eine rote Farbe an. Dieses Produkt ist bis 0°C beständig (12). Oberhalb dieser Temperatur verfärbt es sich rotbraun, und nimmt bei Zimmertemperatur eine braune Farbe an, wobei es sich etwas aufbläht.
Die Braune Verbindung ist nach P.W.Schenk ein hochpolymeres Thionylimid $(OSNH)_n$.

Die rote Verbindung ist nach E.Krone (12) die tetramere Form $(OSNH)_4$ des Thionylimids.
Zusammenfassend kann über die Polymerisation gesagt werden (12):

- 183° C	rein weiß	- monomer
- 94° C	klare Flüssigkeit	
- 80° C	orange "	
- 70° C	rot, fest	- tetramer
- 60° C	Trübung	
Zimmertemp.	braun, fest	- hochpolymer

Löslichkeit:

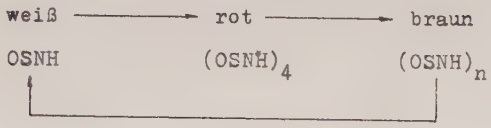
Es wurde versucht, das weiße monomere OSNH in den üblichen Lösungsmitteln zu lösen.
Nur in Pentan zeigte sich eine sehr geringe Löslichkeit. Läßt man die Lösung stehen, so färbt sie sich nach einiger Zeit rötlich. Eine Erklärung für die Tatsache wäre eine Polymerisation innerhalb des Lösungsmittels (12).
Das rote tetramere Thionylimid ist mäßig in Aceton und gut in Methanol löslich und konnte deshalb aus dem letzteren Lösungsmittel umkristallisiert werden (12).
Das braune Polymerisat ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

b. Der Depolymerisationsvorgang

Zur Prüfung der Frage, ob es sich bei dem

braunen Produkt wirklich um das polymere OSNH handelt, wurde versucht, es wieder zu depolymerisieren:
Nachdem die gesamte Apparatur evakuiert ist, werden H_3, H_4 und H_5 zugedreht. Das Produkt soll in der Kühlfalle F_1 kondensiert werden. Hierfür muß $H_{1,2}$ aufgedreht und die Falle mit fl.Luft gekühlt werden. Nach Beendigung des Versuches werden $H_{1,2}$ zugedreht, die Kühlung entfernt und die Falle auf Zimmertemperatur gebracht. Die vorher genannten Polymerisationserscheinungen sind deutlich zu beobachten: das weiße Thionylimid wird flüssig, läuft an der Wand nach unten, wird fest, die Farbe ändert sich von gelb über orange in rot. Zum Schluss bläht es sich auf und das braune $(OSNH)_n$ bleibt zurück. Gut eine Stunde wird gewartet, bis alles polymerisiert ist.
Dann wird die Falle F_1 mit dem braunen $(OSNH)_n$ mit Hilfe eines Thermostaten auf $80^{\circ}C$ gebracht.
Jetzt wird die Wägefalle W mit fl.Luft gekühlt und die Vakuumpumpe eingeschaltet.
H_9 wird zugedreht, $H_{2,4,5,6,7}$ werden aufgedreht und die Depolymerisationsprodukte in W aufgefangen.
Wird anschließend die Wägefalle wieder auf Zimmertemperatur gebracht, so kann man erneut die Polymerisationserscheinungen beobachten. Infolge von Nebenreaktionen ist die Depolymerisation nicht quantitativ.
Zusammenfassend stellt sich also Polymerisation und

Depolymerisation des OSNH wie folgt dar:



Wurde von 283,5 mg brauner Substanz ausgegangen, so depolymerisierte sich bei 80°C nur 109,9 mg, das entspricht 38 %.

7. Der Einfluss von Methylalkohol

a. Die Molekulargewichtsbestimmung von $(OSNH)_4$

Es ist bekannt, daß bei der Polymerisation die Farbe der Verbindung von weiß in rot übergeht. E.Krone fand, daß die rote Verbindung sich gut in Methanol löst. Daher benutzte er bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung Methanol als Lösungsmittel.

Wir möchten hier E.Krone's Versuch und Ergebnisse wiedergeben (12).

Nach der üblichen Herstellung des reinen, weißen, monomeren Thionylimid liess er die Substanz polymerisieren, löste sie dann in einer berechneten Menge vollkommen wasserfreien Methanols auf und führte eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung durch.

Einige von Krone's Ergebnissen lauten:

I. S = 288,5 mg

L = 15,8 g

ΔT = 0,06°C

$M = K \cdot \frac{S}{L} \cdot \frac{1}{\Delta T}$

= 255

II. S = 310,0 mg

L = 15,8 g

ΔT = 0,065°C

M = 254

hierbei bedeuten:

M = gesuchtes Molgewicht

K = Konstante des Lösungsmittels (für Methanol = 0,84)

S = Gramm gelöste Substanz

L = Gramm Lösungsmittel

Das Ergebnis zeigte Werte von 255 und 254. Berechnet wurde für $(OSNH)_4$ = 252.

Außerdem hat E. Krone dieses Ergebnis noch durch eine Analyse der roten Verbindung begründet.

Aus 115,4 mg Substanz erhielt er durch Analyse S = 58,0 mg und N = 25,1 mg, gegenüber berechneten Werten von S = 58,4 und N = 26,6 mg.

Die rote Substanz soll ein Verhältnis von Schwefel zu Stickstoff von 1 : 1 und ein Molekulargewicht von 255 haben. Hierfür kommt nur die Formel $(OSNH)_4$ in Frage (12).

b. Eigene Ergebnisse

Das braune hochpolymere Produkt des Thionyl-

imids wird in der Literatur immer als eine unlösliche Substanz in den üblichen Lösungsmitteln beschrieben. Merkwürdigerweise haben wir beobachtet, daß es sich mit roter Farbe in Methanol löst.

Der roten Farbe der Lösung nach konnte das braune Produkt in Methanol als tetrameres rotes $(OSNH)_4$ vorliegen.

Eine Erklärung für diese Tatsache kann auf eine Depolymerisation im Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Betrachten wir den Versuch Krone's. Nach der Herstellung des weißen OSNH und nach der Polymerisation löste er das Produkt in einer berechneten Menge Methanol. Danach hat er eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt und konnte die rote Substanz als die tetramere Form des Thionylimids identifizieren.

Angeregt durch Krone's Ergebnisse und durch die Tatsache, daß sich die braune Substanz mit roter Farbe in Methanol löst, schien es interessant, in einer methanolischen Lösung eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung durchzuführen.

Versuch:

Um völlig wasserfreien Methylalkohol zu erhalten, wurde das Lösungsmittel mit Mg-Spänen und Jod am Rückfluss gekocht und destilliert.(14).

Anfangs haben wir die Bestimmung nach der klassischen Methode von Beckmann durchgeführt (15).
Es wurde eine genau abgewogene Menge der braunen Substanz in absolutem Methylalkohol gelöst und die Siedepunktserhöhung abgelesen. Als Siedesteinchen dienten die schon von Beckmann benutzten Platintetraeder (15).
Trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches konnte keine Siedepunktserhöhung festgestellt werden.
Vielmehr veränderte sich die Farbe von rot nach violett und beim längeren Erhitzen schied sich ein gelber Niederschlag ab.
Da wir das Mißlingen des Versuches auf die Zersetzung infolge zu langen Erhitzens und vielleicht Eindringens von Wasserspuren zurückführten, benutzten wir für die Wiederholung das neue Semimikroebulliometer M.W.120.
Die Apparatur arbeitet mit einem "Thermistor" anstelle des Beckmann's Thermometers. Der besondere Vorteil der Apparatur liegt in der Kürze der Zeit, die für eine Bestimmung nötig ist (3 Min.) und der geringen Einwaage von etwa 0,05 g.
Die Apparatur besteht aus einem Spiegelgalvanometer, einem Brückenwiderstand und dem eigentlichen Ebulliometer.
Eine Skizze des Ebulliometers wird durch Abb.7 wiedergegeben.
Bevor die Messung stattfindet, wird zunächst die Kon-

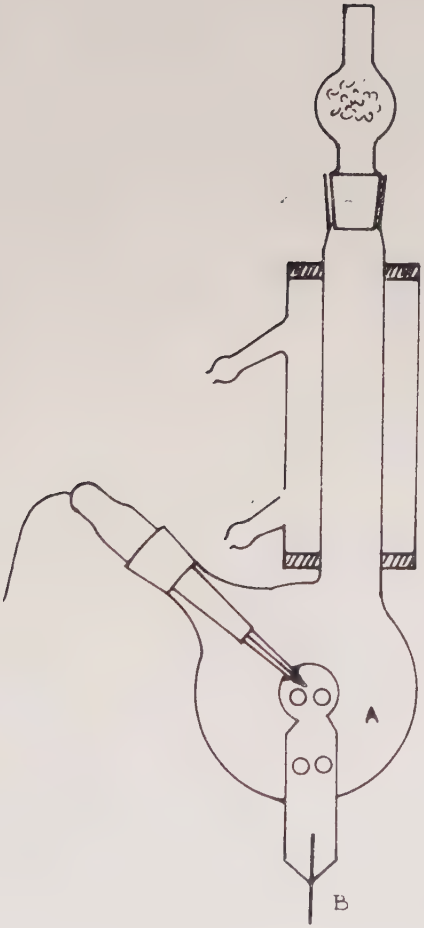


Abb. 7

stante der Apparatur für das benutzte Lösungsmittel bestimmt. Hierfür nimmt man eine Substanz mit bekanntem Molekulargewicht.

In das Ebulliometergefäß A werden 15 ml Lösungsmittel gegeben und die elektrische Heizung, die bei B durch ein kleines Öfchen erfolgt so reguliert, daß das Lösungsmittel ruhig siedet. Nun wird die Lichtmarke des Spiegelgalvanometers durch Einstellen des Brückenwiderstandes auf 0 gebracht und bei höchster Empfindlichkeit gewartet bis die Marke konstant bleibt. Dann wird eine gewogene Menge der zu Pillenform gepreßten Substanz eingeworfen.

Die Methode sei an einem einfachen Beispiel erläutert:

Lösungsmittel : 15 ml Aceton.

Bekannte Substanz : Benzoesäure, Molekulargewicht = 122

Substanz Einwaage (mg)	Widerstand R (Skt,)	Δ R
	Anfang : 831	
1. 47,8	724	107
2. 35,2	641	83
3. 68,1	479	162
4, 47,9	372	107

Die gesuchte Apparaturkonstante K für Aceton als

Lösungsmittel ergibt sich wie folgt:

$$K = \frac{R \cdot M}{W}$$

M = Mol-Gewicht der Substanz (hier Benzoesäure)

W = Substanzeinwaage in mg

$$K_1 = \frac{107 \cdot 122}{47,8} = 273$$

$$K_2 = \frac{83 \cdot 122}{35,2} = 288$$

Mittelwert:

K = 281

$$K_3 = \frac{162 \cdot 122}{68,1} = 290$$

$$K_4 = \frac{107 \cdot 122}{47,9} = 273$$

Da jetzt die Apparaturkonstante mit Aceton als Lösungsmittel bekannt ist, kann das Molekulargewicht einer unbekannten Substanz ermittelt werden.
Eine Probebestimmung ist mit Thioharnstoff in Aceton als Lösungsmittel gemacht worden.

Versuch:

Aceton: 15 ml

Konstante der Apparatur = 281 (siehe Seite 35)

Einwaage (mg)	Widerstand (Skt)	Δ R (Skt)	Molgewicht
-	Anfang: 552	-	-
42,2	422	130	91,2
63,9	213	209	85,9
68,0	000	213	89,7

Mittelwert: Molgewicht = 88,9

Es ergibt für Thioharnstoff ein mittleres Molgewicht von 88,9 gegenüber einem berechneten von 86,0.

Für die eigentliche Molekulargewichtsbestimmung des braunen bzw. roten Thionylimids wurde die Konstante des Apparates mit Methylalkohol als Lösungsmittel und Thioharnstoff als Testsubstanz bestimmt.
Es ergab sich mit Methanol eine Apparaturkonstante von 95,9.
Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurden in der Trockenbox kleine Pillen von ca. 100 mg der braunen Substanz gepreßt.
Diese Pillen wurden einzeln so schnell wie möglich in das Lösungsmittel eingeworfen, der Widerstand reguliert und abgelesen.

Der Widerstand änderte sich jedoch nicht, oder er stieg statt zu sinken (siehe Beispiel mit Thioharnstoff).
Die methanolische Lösung, die am Anfang leuchtend rot gefärbt war, wurde rot-violett.
Bei näherer Betrachtung der Lösung am Schluß stellten wir fest, daß sich am Boden kleine gelbe Kristalle gebildet hatten.
Leider ist es uns auch mit dem Mikroebulliometer nicht gelungen, das Molekulargewicht des braunen bzw. roten Thionylimids zu bestimmen. Offenbar trat Zersetzung ein.

8. Bildung des Tetraschwefeltetranitrids

Im vorigen Kapitel wurde beschrieben, daß sich kleine gelbe Kristalle in der methanolischen Lösung gebildet hatten.
Es lag nahe, diese Kristalle näher zu untersuchen.
Zu Anfang haben wir nach der üblichen Herstellung des braunen $(OSNH)_n$ dieses Produkt mit absolutem Methylalkohol versetzt. Diese methanolische Lösung wurde im Vakuum eingeengt.
Den rot bis bräunlichen Rückstand, der übrig geblieben war, betrachteten wir im Kofler-Mikroskop.
Beim Erhitzen sublimierte bei etwa 115°C eine gelbe

Substanz die bei 173°C schmolz.
Wir extrahierten den oben beschriebenen Rückstand der methanolischen Lösung mit Benzol, und engten die benzolische Lösung ein. Aus dieser Lösung kristallisierten gelbe Kristalle aus.
Diese Kristalle haben wir als Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 indentifizieren können, da die Analyse ein Verhältnis von Schwefel zu Stickstoff von 1 : 1 ergab.
Später haben wir das gebildete S_4N_4 auf eine einfache Weise abgetrennt, indem wir den Rückstand der methanolischen Lösung mit Wasser versetzten. Das gebildete Tetraschwefeltetranitrid konnte abfiltriert werden. Die wässrige Lösung enthielt außerdem noch SO_4^{2-} und NH_4^+ - Ionen. Die Reaktion müßte nach folgender Gleichung ablaufen:

$$6\ OSNH + 2\ H_2O \longrightarrow S_4N_4 + 2\ NH_4HSO_4$$

Auf einem noch einfacheren Weg kann man das S_4N_4 erhalten, indem man das braune Polymerisat $(OSNH)_n$ an der Luft liegen läßt. Nach einigen Tagen ist die braune Substanz gelb geworden; man kann durch Versetzen mit Wasser das gebildete S_4N_4 abtrennen.

Außerdem haben wir nachgeprüft, ob der Wassergehalt auch eine Rolle spielt.

Versuch I

Die braune Substanz in der Falle F_1 (siehe Abb.2) wird mit 15 ml abs. Methanol versetzt. Anschließend wird F_1 von der Apparatur abgenommen und eine Lösung von Methanol mit 10 % H_2O wird zugesetzt. Dann hängt man die Falle wieder an die Apparatur und pumpt die Lösung bis zur Trockene ab. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und das S_4N_4 abgetrennt.

Substanz $(OSNH)_n$ (mg)	10% wässr. Methanol (ml)	S_4N_4 (%)
375,2	1	6,6
424,4	1/4	11,1
301,2	1/2	18,0

Versuch II

Die braune Substanz wurde mit 15 ml abs. Methylalkohol versetzt, die Lösung an der Apparatur bis zur Trockene abgepumpt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das S_4N_4 abgetrennt.
Ausbeute: 157,5 mg $(OSNH)_n$ ergeben 24,1 mg S_4N_4 = 32 %.

Versuch III

Die braune Substanz wurde einige Tage an der Luft liegen gelassen, bis alles gelb geworden war. Etwas Wasser wurde zugesetzt und das S_4N_4 abgetrennt. Aus 187,9 mg $(OSNH)_n$ bekamen wir 32,6 mg S_4N_4 = 35,6 %.

Versuch IV

Die braune Substanz wurde direkt mit Wasser versetzt. Es wurden nur Spuren S_4N_4 gefunden.

Aus den Ergebnissen der Versuche I - IV ist zu entnehmen, daß vermutlich die Bildung des S_4N_4 sehr langsam verläuft.
Ein Beweis für diese Vermutung sind die Versuche III und IV, wo man ohne Zugabe von Wasser bzw. bei direkter Wasserzugabe, eine maximale bzw. eine minimale Ausbeute an Tetraschwefeltetranitrid bekommt.
Damit findet die alte Literaturangabe, daß unter den Reaktionsprodukten von Thionylchlorid mit Ammoniak stets Tetraschwefeltetranitrid gefunden wurde, ihre Erklärung.

9. Die Addukte des Thionylimids

Thionylimid kann von Schwefeldioxyd SO_2 abgeleitet gedacht werden, wenn ein Sauerstoffatom des Schwefeldioxyds durch die isostere NH-Gruppe ersetzt wird.

Nun ist schon längst bekannt, daß SO_2 mit nukleophilen Reagenzien Addukte bilden kann (2e).
Erwähnt seien hier die Addukte von SO_2, die durch Burg (18) hergestellt worden sind: $(CH_3)_3NO \cdot SO_2$ und $(CH_3)_3NO \cdot 2SO_2$, wobei das letztere Produkt nicht so stabil ist und leicht wieder SO_2 abgibt.
Außerdem hat Burg (18) auch von Aminen stabile Addukte mit SO_2 hergestellt wie z.B. $(CH_3)_3N \cdot SO_2$.

Analog der Fähigkeit des Schwefeldioxyds Addukte zu bilden, sind auch bei Thionylimid interessante Erscheinungen beobachtet worden, die sehr wahrscheinlich auf die Adduktbildung des OSNH mit nukleophilen Reagenzien zurückzuführen sind.
Nach der üblichen Herstellung des weißen OSNH in der Kühlfalle F_1 (siehe Abb.2) haben wir direkt auf dieses weiße OSNH wasserfreien Methylalkohol aufkondensiert. Dieses direkte Destillieren des Methylalkohols ist notwendig, um eventuelle Feuchtigkeitsspuren zu vermeiden.
Es wirdwie folgt ausgeführt:
Statt der Wägefalle W wird am Hahn H_4 ein Rundkolben mit Methanol, das schon vorher mit Mg-Spänen gekocht ist (siehe Seite 31), eingehängt.
Der wasserfreie Methylalkohol destilliert über H_3 und H_1 in die Falle F_1 hinein (H_2 bleibt geschlossen).

Wird jetzt die methanolische Thionylimidlösung in der Falle F_1 auf Zimmertemperatur gebracht, so entsteht merkwürdigerweise eine klare Lsöung.
Wenn wir ungenügend Methanol nahmen, so daß nur ein Teil des Thionylimids mit Methanol bedeckt wurde, so sahen wir, daß beim Erwärmen der Falle, nur der Teil des Thionylimids, der mit Methanol bedeckt wurde, sich in Methanol löste, wodurch eine klare Lösung entstand. Dagegen polymerisierte das übrige Thionylimid, das nicht vom Methanol bedeckt war und verfärbte sich nach rot. Dieses Produkt lief nach unten, wo es sich dann schließlich mit roter Farbe im Methanol löste.
Nach Abpumpen des Methanols blieb ein gelbbrauner Rückstand übrig.

Mit absolutem Aether treten folgende Erscheinungen auf: Es entsteht eine klare aetherische Thionylimidlösung, die nur bis $-80^{\circ}C$ stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur färbt sich die Lösung rot, und es entsteht ein brauner Niederschlag des $(OSNH)_n$.
Es findet also im Lösungsmittel eine Polymerisation statt.
Mit absolutem Pyridin ist die Lösung etwas beständiger. Der Polymerisationsvorgang des Thionylimids tritt erst oberhalb $-40^{\circ}C$ auf.

Eine Erklärung für die vorher beschriebenen Erscheinungen wird auf Seite 62 gegeben.

IV. TITRATION VON THIONYLCHLORID MIT KALIUMAMID IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

Die Titration von Thionylchlorid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak ist schon durch Krone ausgeführt worden. Indirekt wollte E.Krone hiermit feststellen, ob bei der Umsetzung von Thionylchlorid mit Ammoniak als primäres Reaktionsprodukt das Thionylamid $OS(NH_2)_2$ vorliegt (12).

Die einzelnen Stufen bei der Titration werden durch Leitfähigkeitsmessungen erfaßt.

Theoretisch können in flüssigem Ammoniak mit Thionylchlorid folgende Reaktionen auftreten:

a. $O=S(Cl)_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow O=S(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$

b. $O=S(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl + 2KNH_2 \longrightarrow O=S(NH_2)_2 + 2KCl + 4\,NH_3$

c. $O=S(NH_2)_2 + KNH_2 \longrightarrow O=S(NHK)(NH_2) + NH_3$

d. $O=S(NHK)(NH_2) + KNH_2 \longrightarrow O=S(NHK)_2 + NH_3$

oder:

a_1. $O=S(Cl)_2 + 2\,KNH_2 \longrightarrow OSNH + 2\,KCl + NH_3$

b_1· OSNH + KNH_2 ⟶ OSNK + NH_3.

Nach der Durchführung der Versuche und Auswertung der Titrationskurven bekam E.Krone ein unerwartetes Ergebnis.

Die Titrationskurve zeigte einen deutlichen Wendepunkt bei 6 Mol KNH_2/ 1 Mol $SOCl_2$, erwartet wurden solche bei 2 ; 3 oder 4 Mol KNH_2 / 1 Mol $SOCl_2$.

E.Krone nahm für seine Umsetzungen folgende Reaktionen an:

1. $O = S(Cl)(Cl) + 2\ NH_3 \longrightarrow O = S(NH_2)(NH_2) + 2\ NH_4Cl + 2KNH_2$

$2\ NH_4Cl + 2\ KNH_2 \longrightarrow 2\ KCl + 4\ NH_3$

2. $O = S(NH_2)(NH_2) + 2\ KNH_2 \longrightarrow O = S(NHK)(NHK) + 2\ NH_3$

3. $O = S(NHK)(NHK) + 2\ KNH_2 \longrightarrow O = S(NK_2)(NK_2) + 2\ NH_3$

Bei diesen Umsetzungen würden alle Wasserstoffatome des Thionylamids $OS(NH_2)_2$ durch Kaliumatome ersetzt.

Eine von E.Krone's Titrationskurven möchten wir hier zum Vergleich wiedergeben (Abb.8):

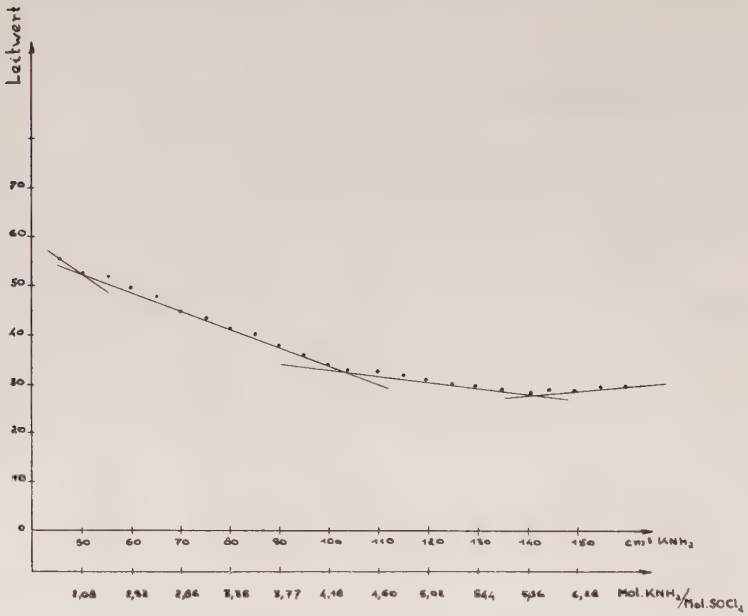


Abb.8

Wir haben diese Titration wiederholt, da die Knick - punkte bei 6 Mol KNH_2/ Mol $SOCl_2$ uns unwahrscheinlich erschienen. E.Krone s Apparatur wies noch zahlreiche Unvollkommenheiten auf, die inzwischen behoben wur - den (vergleiche Dissertation Tripathi).

Für die folgenden Versuche wurde eine verbesserte Ap - paratur benutzt, die ausführlich bei Tripathi (13) besprochen worden ist.

Ergebnisse

Die Titration wurde wie folgt ausgeführt:

a. Das Thionylchlorid wurde in absolutem Aether gelöst. Hiervon wurden 10 ml in das Titrationsgefäß pipettiert, in welchem zuvor etwa 30 ml NH_3 kondensiert waren. Erst dann wurde mit KNH_2 titriert.

b. Das Thionylchlorid wurde nicht in absolutem Aether gelöst, sondern sofort in das Titriergefäß gegeben. Dann wurde Ammoniak aufkondensiert. Jetzt wurden 5 ml Aether zugefügt, um die Leitfähigkeit zu erniedrigen, und erst dann wurde mit KNH_2 Lösung titriert.

Meßreihe I :

Einwaage: Kalium = 2,0840 g.
Gelöst in 253 ml Ammoniak.
Die Lösung ist also 0,2112 molar.

Einwaage: $SOCl_2$ = 1,0436 g.
Gelöst in 51 ml abs.Aether.
10 ml $SOCl_2$ -Lösung enthält also 1,72 mmol $SOCl_2$

Versuch:

Zuerst wurden etwa 30 ml NH_3 kondensiert. Dann wurden 10 ml der $SOCl_2$ -Lösung zugesetzt und mit 5 ml abs.

Aether nachgespült. 12,2 ml KNH_2 -Lösung wurden zugegeben und eine halbe Stunde kräftig gerührt, bis sich ein konstanter Leitwert einstellte. Dann wurde mit der Tritation begonnen, wobei jeweils etwa 2 ml Kaliumamidlösung zugesetzt wurden. Nach 2 Minuten wurde der Leitwert abgelesen.

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2/Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt)
12,2	2,58	1,50	90,0
14,3	3,02	1,76	78,0
15,5	3,27	1,90	69,0
17,5	3,70	2,15	55,0
18,7	3,59	2,30	46,5
19,8	4,18	2,43	40,0
20,8	4,38	2,55	34,5
21,9	4,62	2,68	30,0 = 72
23,2	4,89	2,84	67,5
24,5	5,17	3,02	63,5
26,4	5,54	3,22	59,5
27,7	5,87	3,40	57,0
29,0	6,12	3,55	55,5
30,3	6,40	3,72	54,5
31,9	6,72	3,92	54,4
33,2	7,00	4,08	54,0
34,6	7,30	4,24	54,2

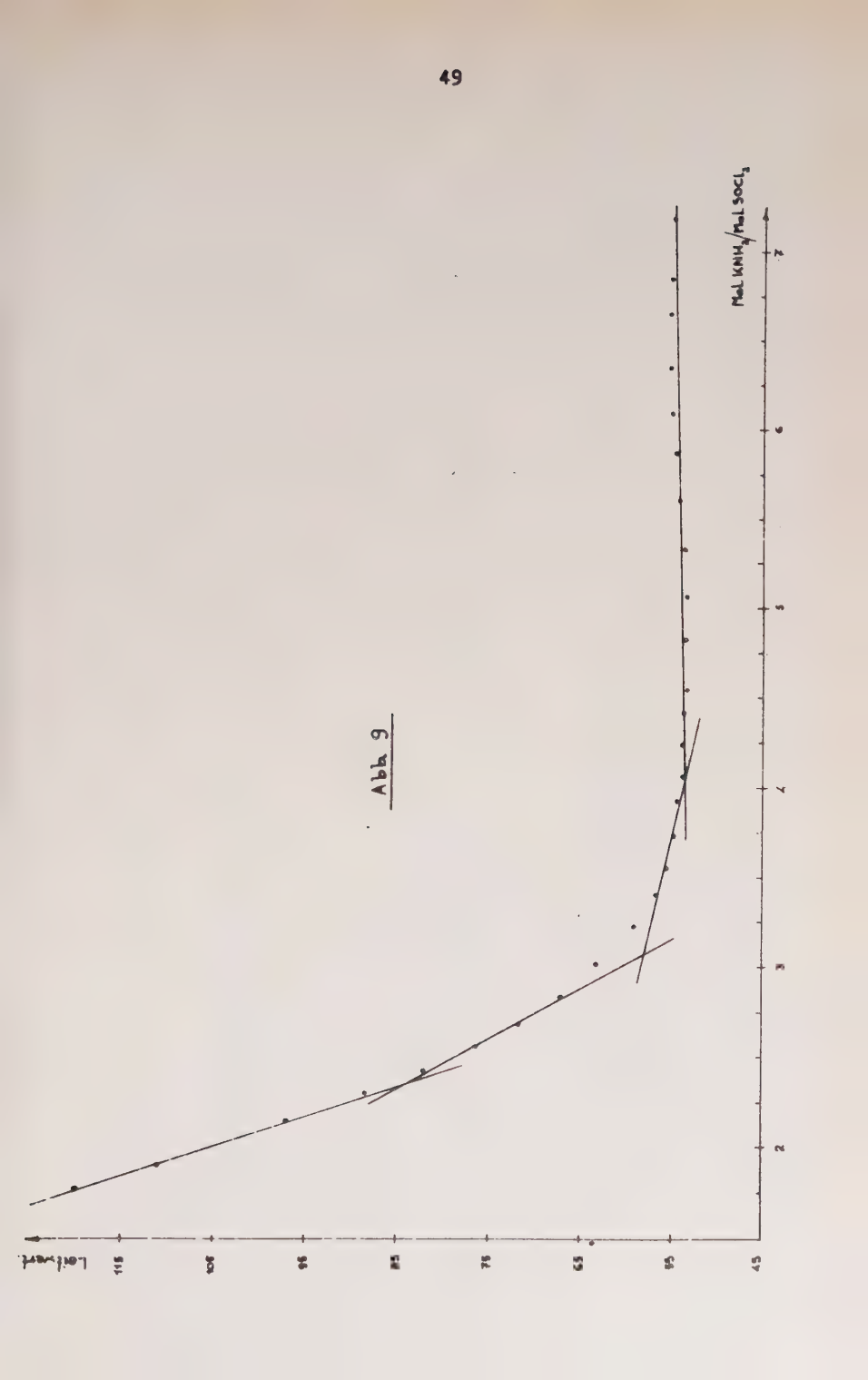


Abb. 9

Fortsetzung Meßreihe I:

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2/Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt)
35,9	7,60	4,42	54,2
37,1	7,82	4,55	53,5
39,3	8,30	4,82	53,5
41,4	8,72	5,06	53,3
43,4	9,15	5,33	53,5
45,6	9,63	5,60	54,5
47,8	10,10	5,68	55,0
49,8	10,46	6,09	55,5
51,9	10,88	6,35	55,5
54,0	11,40	6,65	55,5
59,5	11,78	6,85	55,5
57,9	12,20	7,18	55,0
59,9	12,62	7,33	54,5
62,6	13,20	7,70	55,0
64,7	13,62	7,93	56,0
66,6	14,05	8,18	57,5
68,7	14,48	8,45	58,5
70,7	14,90	8,68	59,5
72,7	15,38	8,90	60,5
78,7	16,50	9,60	63,5

Während der Titration wurden folgende Beobachtungen

gemacht:

Die Lösung im Titrationsgefäß zeigte eine gelbliche Farbe, die während der Titration heller wurde bis sie am Ende fast farblos wurde. Es hatten sich kleine weiße Kristalle von KCl abgeschieden.

Meßreise II

Durchgeführt mit der gleichen Lösung wie bei Versuch I (Seite 47)

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2/ Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt)
11,8	2,50	1,46	92,5
13,9	2,94	1,71	78,5
15,8	3,34	1,94	63,0
17,7	3,74	2,17	49,5
19,7	4,16	2,42	37,0
20,7	4,40	2,56	32,0 ± 61
22,6	4,78	2,78	53,0
23,6	5,00	2,90	49,5
24,7	5,22	3,04	46,0
25,7	5,44	3,17	43,5
27,0	5,70	3,32	41,2
28,2	5,95	3,46	40,5
29,7	6,28	3,65	39,0

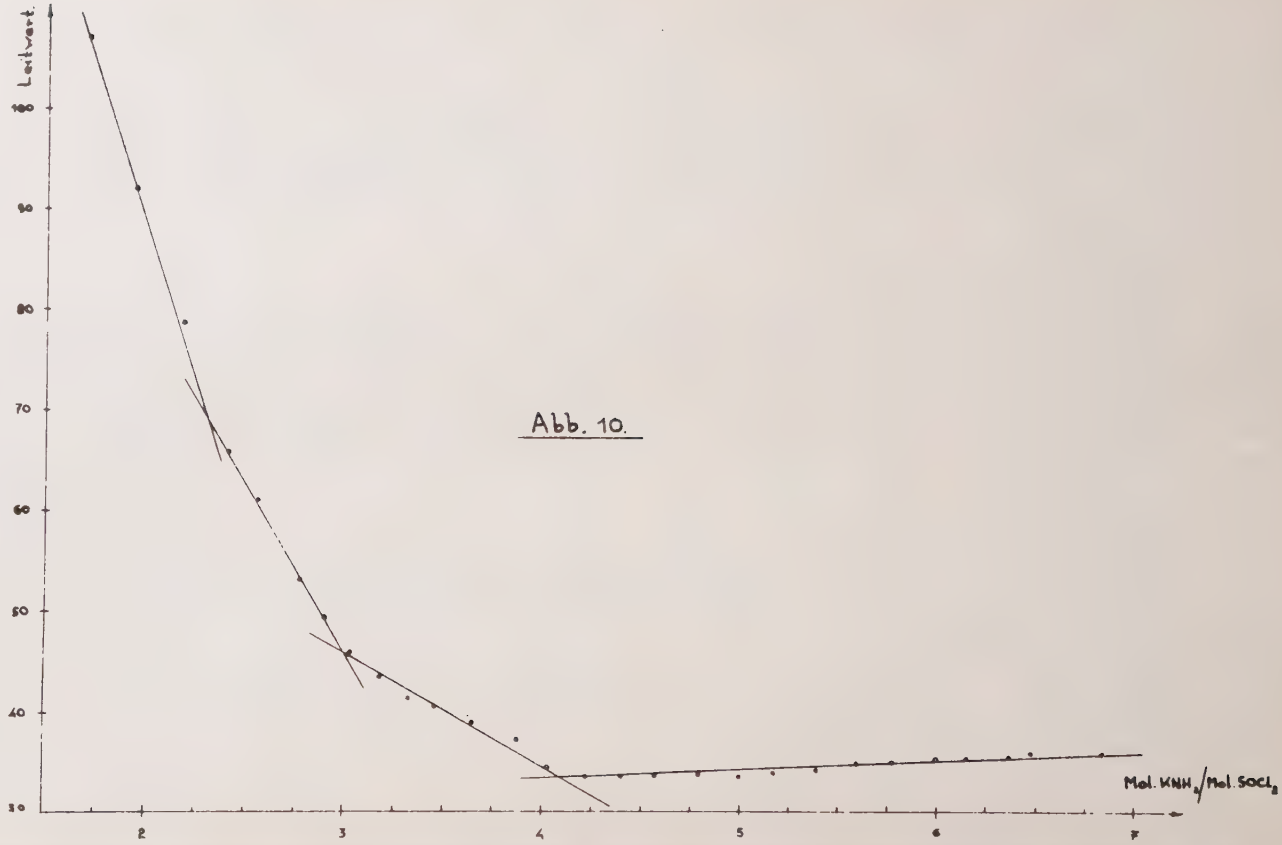


Abb. 10.

Fortsetzung Meßreihe II

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2/ Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt)
31,2	6,60	3,84	37,2
32,8	6,93	4,04	34,6
34,3	7,25	4,22	33,5
35,9	7,58	4,40	33,5
37,4	7,90	4,58	33,5
39,0	8,25	4,80	33,5
40,8	8,62	5,00	33,5
42,3	8,93	5,18	33,8
43,8	9,28	5,40	34,2
45,5	9,62	5,60	34,8
47,1	9,95	5,78	35,2
48,6	10,30	6,00	35,4
50,1	10,60	6,15	35,5
51,8	10,96	6,37	35,8
52,9	11,18	6,48	36,0
59,9	12,62	7,35	36,0
61,9	13,06	7,60	36,0
63,9	13,55	7,85	36,0
66,2	14,00	8,15	36,0

Meßreihe III

Einwaage: Kalium = 0,9029 g.
Gelöst in 250 ml Ammoniak.
Die Lösung ist also 0,0903 molar.

Einwaage: $SOCl_2$ = 1,3209 g.
Gelöst in 50 ml abs. Aether.
10 ml $SOCl_2$-Lösung enthält 2,22 mmol $SOCl_2$

Versuch:

30 ml Ammoniak wurden zuerst kondensiert, anschließend wurden 10 ml $SOCl_2$ - Lösung zugesetzt und mit 5 ml abs. Aether nachgespült.
42 ml KNH_2 - Lösung wurden zugegeben, und eine halbe Stunde gerührt. Nach jeder weiteren Zugabe von KNH_2 wurde eine Minute gewartet, bevor der Leitwert abgelesen wurde.

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2 / Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt)
42	3,79	1,71	99,5
44	3,97	1,79	98,5
46	4,15	1,87	96,0
48	4,33	1,95	92,5
50	4,52	2,03	89,0
52	4,70	2,11	86,0
54	4,88	2,20	82,5
56	5,06	2,28	80,0

Fortsetzung Meßreihe III

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2/ Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt)
58	5,24	2,36	77,0
60	5,42	2,44	74,5
62	5,60	2,52	72,0
64	5,78	2,60	70,0
66	5,96	2,68	69,0
68	6,14	2,76	67,0
70	6,32	2,85	65,0
72	6,50	2,93	63,5
74	6,68	3,01	64,0
76	6,86	3,09	61,5
78	7,04	3,18	59,2
80	7,22	3,25	58,2
82	7,40	3,33	57,5
84	7,58	3,42	56,5
86	7,76	3,50	56,0
88	7,94	3,58	55,0
90	8,13	3,66	54,5
92	8,31	3,74	54,0
94	8,49	3,82	53,5
96	8,67	3,90	53,0
98	8,85	3,99	53,0
100	9,03	4,07	53,2
102	9,21	4,15	53,2

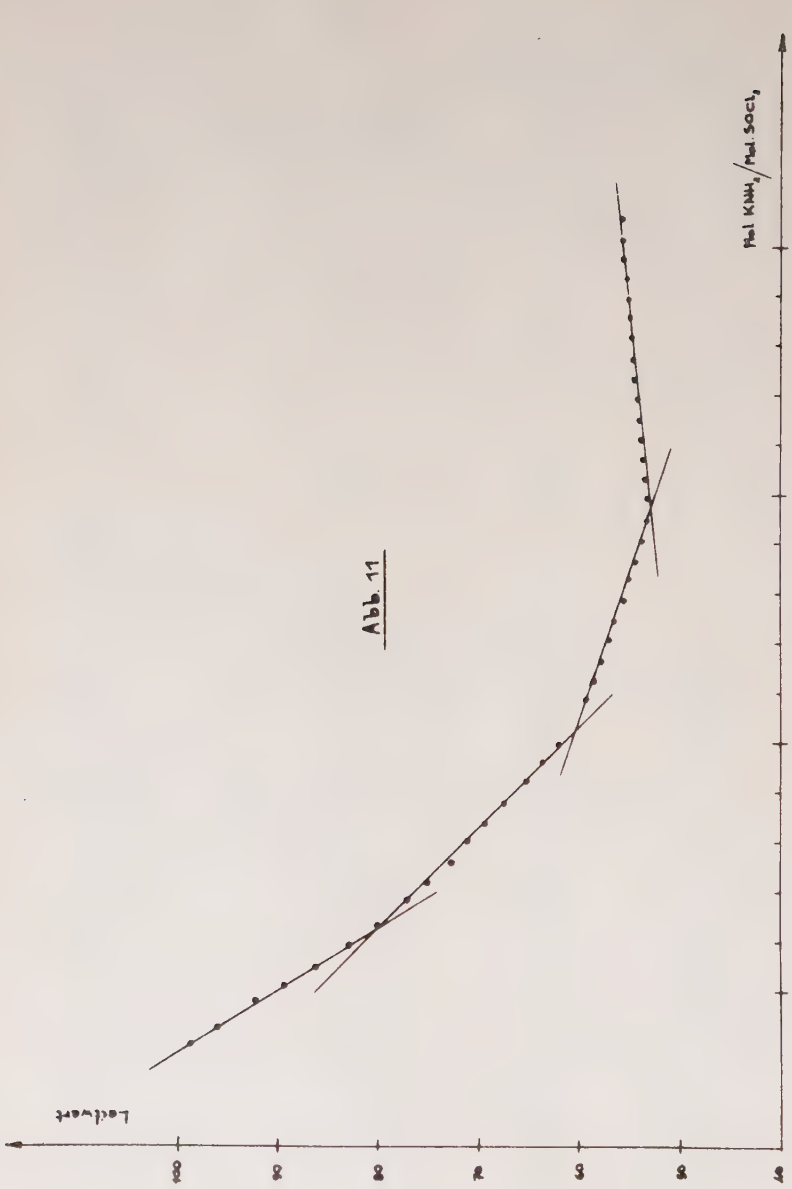


Abb. 11

Fortsetzung Meßreihe III

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2/ Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt)
104	9,39	4,23	53,5
106	9,57	4,31	53,5
108	9,75	4,39	53,8
110	9,93	4,47	54,0
112	10,11	4,55	54,0
114	10,29	4,64	54,2
116	10,47	4,72	54,4
118	10,65	4,80	54,6
120	10,83	4,88	54,9
122	11,01	4,96	55,0
124	11,19	5,04	55,0
126	11,37	5,12	55,1
132	11,92	5,37	56,0
137	12,37	5,57	56,5

Meßreihe IV

Einwaage: Kalium = 2,3174 g.
Gelöst in 253 ml NH_3.
Die Lösung ist also 0,235 molar.

Einwaage: $SOCl_2$ = 0,138 ml
= 0,2263 g = 1,90 mmol.

Versuch:

Zuerst wurden 0,138 ml $SOCl_2$ in das Titrationsgefäß hineingebracht, dann wurden etwa 30 ml Ammoniak aufkondensiert.
11,7 ml KNH_2 -Lösung und 10 ml abs. Aether wurden zugegeben und eine Stunde kräftig gerührt.
Die Leitwerte wurden nach 2 und 15 Minuten abgelesen.

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2/ Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt) nach 2 Min.	nach 15 Min.
11,7	2,75	1,45	-	94,5
12,7	2,98	1,57	87,0	84,5
13,8	3,24	1,70	75,5	72,5
15,1	3,55	1,87	60,5	58,0
16,1	3,80	2,00	50,0	48,0
17,2	4,05	2,13	41,0	39,5=93,0
18,6	4,36	2,30	85,5	84,0
19,8	4,65	2,44	78,0	76,5
21,0	4,95	2,60	71,5	70,5

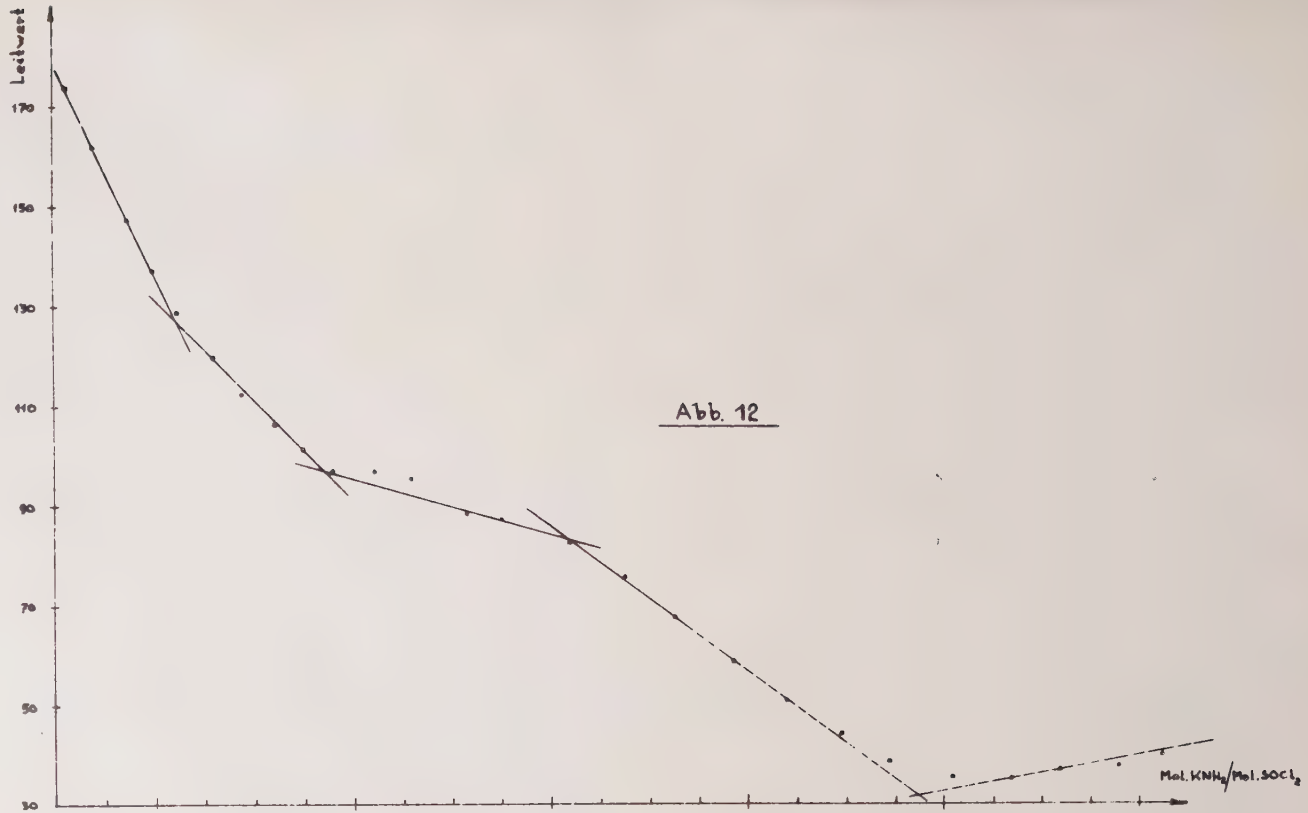


Abb. 12

Fortsetzung Meßreihe IV

KNH_2 (ml)	KNH_2 (mmol)	Mol KNH_2 / Mol $SOCl_2$	Leitwert (Skt) nach 2 Min.	15 Min.
22,2	5,20	2,75	66,5	65,5
23,5	5,50	2,90	67,7	61,5
25,1	5,90	3,11	62,2	61,5
26,6	6,25	3,29	60,5	60,0
28,8	6,78	3,57	53,5	53,0
30,8	7,23	3,75	53,2	51,5
33,2	7,80	4,10	51,0	47,2
35,2	8,30	4,37	46,0	76,0
37,4	8,80	4,63	75,5	68,0
39,7	9,33	4,92	67,5	59,5
42,2	9,90	5,20	59,5	51,5
44,3	10,40	5,48	51,5	44,5
46,3	10,86	5,73	45,0	39,0=75,0
48,9	11,46	6,05	78,0	72,0
51,2	12,04	6,35	76,0	71,5
53,3	12,53	6,60	75,5	72,5
55,7	13,06	6,90	77,0	74,4
57,7	13,54	7,13	77,5	76,5
59,9	14,04	7,40	80,5	79,5
62,2	14,60	7,66	83,2	82,5
64,6	15,20	8,00	86,5	86,0
67,1	15,80	8,30	90,0	89,5
69,6	16,33	8,60	93,5	93,0
76,0	17,80	9,37	104,0	103,5

Bei diesem Versuch wurde das Thionylchlorid nicht erst im Aether gelöst, sondern sofort in das Titriergefäß gegeben.

Es entstand ein orangenfarbener Körper, der sich in fl.Ammoniak löste und ein weißer, schwer löslicher Niederschlag.

Die Farbe der orangenfarbenen Lösung änderte sich während der Titration nicht.

Beim Verhältnis 3,29 Mol KNH_2/ Mol $SOCl_2$ schlug die Farbe plötzlich nach gelb um.

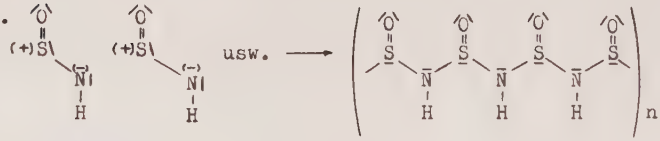
V. D I S K U S S I O N

1. Der Depolymerisationsvorgang

Die Bildung des braunen Polymerisats des Thionylimids, das nach P.W.Schenk die Formel $(OSNH)_n$ hat, ist auf die relative Instabilität der = S = N - Doppelbindung im OSNH Molekül zurückzuführen. Diese Doppelbindung kann leicht aufgespalten werden:

1. $\underline{\bar{O}} = \underline{S} = \underline{N} - H \longrightarrow \underline{\bar{O}} = \overset{(+)}{\underline{S}} - \overset{(-)}{\underline{N}} - H$

II.



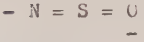
Das entstehende Molekül kann sich an ein zweites und dann an weitere Moleküle anlagern und so das braune Polymerisat bilden.

Durch thermische Aufspaltung kann die - N - S - Bin - dung wieder gespalten bzw. das Produkt depolymerisiert werden.

II. Die Bildung der Addukte.

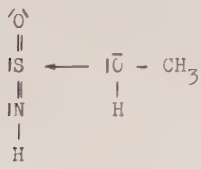
Der Schwefel in Thionylimid besitzt ein Elektronen - dezett und ist deshalb ungesättigt. Solche ungesättigten

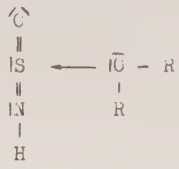
Moleküle haben die Fähigkeit, sich an nukleophile Moleküle anzulagern um das stabile Elektronendodezett



zu bilden .

Methanol, Aether und Pyridin fungieren als Donator - moleküle. Das Schwefelatom des Thionylimids lagert sich an das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms im Methylalkohol bzw. Aether oder an das Stickstoffatom im Pyridin an:





Die gebildeten Addukte des Thionylimids sind nur bei niedrigen Temperaturen beständig. Das Thionylimid wird leicht wieder abgespalten, und das freie OSNH kann sich erneut polymerisieren.

III. Die Titration von $SOCl_2$ mit KNH_2 in flussigem NH_3

Die Auswertung dieser Titrationskurven wird auf den Abbildungen 9 bis 12 gegeben.

Drei bestimmte Knickpunkte sind aus der Kurve zu entnehmen. Der erste Knickpunkt tritt auf, wenn 2 Mol KNH_2 auf ein Mol $SOCl_2$ zugesetzt werden , der zweite

entsteht nach Zugabe von 3 Mol KNH_2 auf ein Mol $SOCl_2$, und der dritte Knickpunkt tritt auf, wenn insgesamt 4 Mol KNH_2 zugegeben werden.

Nach dem dritten Knickpunkt steigt der Leitwert durch das überschüssige KNH_2 an.

Die möglicherweise ablaufenden Reaktionen der Versuche I bis III werden in folgenden Gleichungen wiedergegeben:

Die rasche Abnahme bis zum ersten Knickpunkt hat seine Ursache in der Neutralisation des entstandenen NH_4Cl.

Es könnten folgende Reaktionen ablaufen:

I$_a$

$$OSCl_2 + 4\ NH_3 \longrightarrow OS(NH_2)_2 + 2\ NH_4Cl$$

$$2\ NH_4Cl + 2\ KNH_2 \longrightarrow 2\ KCl + 4\ NH_3$$

$$OSCl_2 + 2\ KNH_2 \longrightarrow OS(NH_2)_2 + 2\ KCl$$

oder:

I$_b$

$$OSCl_2 + 3\ NH_3 \longrightarrow OSNH + 2\ NH_4Cl$$

$$2\ NH_4Cl + 2\ KNH_2 \longrightarrow 2\ KCl + 4\ NH_3$$

$$OSCl_2 + 2\ KNH_2 \longrightarrow OSNH + 2\ KCl + NH_3$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, daß theoretisch beim ersten Knickpunkt Thionylimid OSNH oder Thionylamid

$OS(NH_2)_2$ entsteht.

Zweifellos ist jedoch die rasche Leitfähigkeitsabnahme auf die Neutralisation des gebildeten NH_4Cl zurückzuführen.

Die weitere Zugabe der KNH_2 - Lösung ergibt den zweiten Knickpunkt bei 3 Mol KNH_2 / Mol $SOCl_2$ und kann wie folgt erklärt werden:

II$_a$

oder:

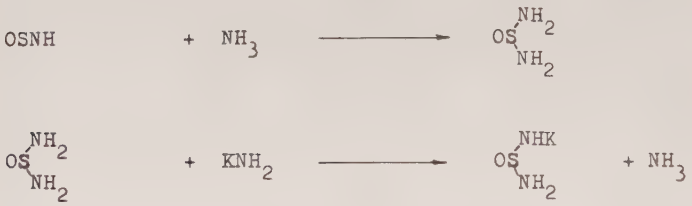
II$_b$

Der dritte Knickpunkt bei 4 Mol KNH_2 / Mol $SOCl_2$ läßt sich nicht erklären, wenn nach Gleichung II$_b$ das Kaliumsalz des Thionylimids OSNK vorliegen würde. Möglich wäre die Substituierung eines weiteren H-Atoms durch Kalium, im Kaliumsalz des Thionylamids, entsprechend der Gleichung:

III

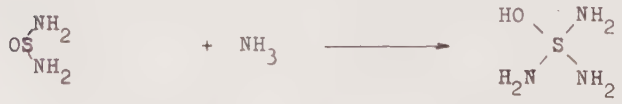
Das eventuell gebildete Thionylimid OSNH nach Gleichung I_b müßte also mit Ammoniak Thionylamid $OS(NH_2)_2$ bilden nach folgender Gleichung:

IV

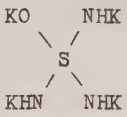


Das entstehende $OS(NH_2)_2$ reagiert dann wie II_a und ergibt den zweiten Knickpunkt.
Man muß daher annehmen, daß das von E.Krone beschriebene Addukt $OSNH \cdot NH_3$ tatsächlich das Thionylamid $OS(NH_2)_2$ ist.

Beim Versuch IV Seite 58 könnten folgende Reaktionen auftreten:
Die direkte Zugabe des Thionylchlorids zum Ammoniak verursacht eine zu lebhafte Reaktion. Hierdurch entsteht eine örtliche Erwärmung und Nebenreaktionen könnten auftreten, wie an der roten Farbe erkennbar ist.



Durch Reaktion mit KNH_2 könnte hier ein



entstehen, wordurch der Knickpunkt bei 6 Mol KNH_2 / Mol $SOCl_2$ verständlich würde.

Weitere Versuche müßten diese Reaktion näher charakterisieren.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Vermutung von P.W.Schenk, daß das braune Thionylimid ein polymeres Produkt ist, kann dadurch bestätigt werden, daß es gelingt, durch thermische Depolymerisation aus dem Polymeren zu 38 % wieder das Monomere zurück zu erhalten.

2. Eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung des braunen bzw. roten Thionylimids im Methanol ist nicht gelungen. Vielmehr tritt hier eine Zersetzung des Thionylimids ein.

3. Bei der Zersetzung des braunen Thionylimids durch Methanol bzw. Feuchtigkeit der Luft entsteht zu etwa 35 % Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 nach der Zersetzungsgleichung:

$$6\ OSNH + 2\ H_2O \longrightarrow S_4N_4 + 2\ NH_4HSO_4$$

4. Bei der Titration von Thionylchlorid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak werden drei Knickpunkte gefunden bei jeweils 2 ; 3 und 4 Mol KNH_2/ Mol $SOCl_2$.
Das beweist das Vorliegen von Thionylamid $OS(NH_2)_2$.
Das früher angenommene Addukt $OSNH \cdot NH_3$ ist dann identisch mit $OS(NH_2)_2$.

VII. Literaturverzeichnis

1. P.C.Cross — Journ. chem. Physics 3, 821, (1935)

2. M. Goehring — Ergeb. und Probl. der Chem. d. Schwefelstickstoff-verbindungen. 1957
   a. Seite 67
   b. " 129
   c. " 130
   d. " 134
   e. " 141

3. M.Goehring, W. Berg, H.Malz — Z.An.all.Chem. 283 ,13, (1956)

4. M.Goehring, J.Messner — Z.An.all.Chem.
   a. 268 ,47, (1952)
   b. " 55 "
   c. " 48 "
   d. " 54 "

5. M.Goehring, H.W.Kaloumenos, J. Messner — Z.An.all.Chem. 264 ,51, (1951)

6. M.Goehring, E. Fluck — Z.An.all.Chem. 292 ,229, (1952)

7. P.W. Schenk — Ber.dtsch.Chem.Ges. 75 ,94, (1942

8. H.Schiff — Ann. Chem.Pharm. 102, 113, (1857)

9. F. Ephraim, H. Piotrowski — Ber.dtsch.Chem.Ges. 44, 397, (1911)

10. H. Rose — Ann. 33, 235, (1834); 42, 415, (1837); 61, 397, (1844)

11. E.Divers, M.O. Ogawa — J.chem.Soc.London 77, 327, (1900)

12. E.Krone — Diss.Berlin 1960

13. Tripathi — " " 1962

14. H.Lund — Ber. 64, 210, (1931)

15. Beckmann — Z.f. Phys.Chem. 40,41, 146, (1902)

16. H. Richert — Z.Ann. all.Chem. 309, 171, (1961)

17. A.Michaelis — Z.Ann.all.Chem. 6, 460, (1870)

18. A.Burg — J. Amer.Chem.Soc. 65, 1629 (1943)

19. E.H. Riesenfeld — Chem.Zeitung 51, 679 (1927)

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof.Dr.P.W.Schenk für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir zu jederzeit gewährte Unterstützung herzlich danken.
Herrn Dr.Dr. Tripathi danke ich herzlichst für seine freundliche Hilfe bei der Ausführung der Tritationen.

Dem Senator für Volksbildung, danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.
Weiterhin wurde die Arbeit durch E.R.P. Mittel sowie Mittel der Kali-Chemie A.G., Hannover, unterstützt, wofür ich an dieser Stelle verbindlichst danke.

Lebenslauf

Am 5.Januar 1927 wurde ich als Tochter des Beamten M.Soeratman und seiner Ehefrau Indiatin in Madium (Java, Indonesien) geboren.

Im Jahre 1947 legte ich mein Abitur an der "Sekolah Menengah Umum bagian atas" in Djokjakarta ab.

1949 wurde ich an der "Fakultas Ilmu Pasti dan Alam" (Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät) in Bandung immatrikuliert, wo ich im Jahre 1952 die Vordiplom-Prüfung ablegte.

Anschließend hatte ich 4 Jahre mein Studium unterbrochen und als Assistentin an der "Fakultas Kedokteran" (Medizinischen Fakultät) gearbeitet.

Im Wintersemester 1956/57 wurde ich in Bonn an der Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät immatrikuliert, wo ich im März 1960 mein Diplom mit der Diplom-Arbeit bei Herrn Prof.Dr.O. Schmitz-Du Mont über das Thema: "Die Lichtabsorption anorganischer Pigmente in Abhängigkeit von Verdünnungsmitteln" erlangte.

Anschließend führte ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof.Dr.P.W. Schenk die vorliegende Arbeit durch.